RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 *ottobre* 1909.

Chimica. — *Le combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio* (1). Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Sulla natura delle combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio non si hanno che delle notizie incomplete e di data non recente. Vengono descritti nei trattati di chimica un seleniuro HgSe ed un telluro HgTe i quali si riscontrano anche in natura e costituiscono i minerali Tiemannite (HgSe) e Coloradoite (HgTe) (2). Inoltre le proprietà del seleniuro e ancor più del tellururo assomigliano in qualche punto alle amalgame, poichè tanto il selenio che il tellurio triturati in mortaio con del mercurio vi si combinano dando luogo ad una massa lucente scorrevole che ha l'aspetto delle amalgame: ciò è reso verosimile anche dalle proprietà debolmente elettropositive del tellurio e del selenio (3).

Mi è parso perciò non del tutto inutile l'indagare nuovamente la natura di queste combinazioni, applicandovi anche i metodi dell'analisi termica che hanno servito a chiarire, oltre che ad altri metodi, la vera costituzione delle amalgame.

Seleniuro di mercurio HgSe

(Con la collaborazione di R. Sacerdoti).

Berzelius (4) l'ottenne per riscaldamento dei due elementi: se il mercurio è in eccesso distilla per il primo, e rimane una massa bianca come

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.
(2) Groth, *Chemische Krystallographie*, Erster Teil, pag. 152.
(3) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, Band II, 2, pag. 633.
(4) Moissan, *Traité de Chimie minérale*, Vol. V, pag. 324.

lo stagno e coerente, che poi distilla a temperatura un po' superiore: se il selenio è in eccesso distilla per il primo e rimane una massa grigio cristallina chiamata seleniuro di mercurio al massimo.

Anche e Ulsmann [1] l'ottiene per riscaldamento diretto dei due elementi nei rapporti atomici Hg:Se, oppure 2 Hg:Se. In quest'ultimo caso distilla prima il mercurio: in entrambi i casi sublima ad alta temperatura una massa cristallina splendente.

In seguito Margottet [2] studia i prodotti che hanno natura di amalgama. Questa si ottiene triturando con mercurio il selenio vetroso. La combinazione è lenta e la massa pastosa di colore bianco-stagno diventa a poco a poco nera pulverulenta, ciò che succede rapidamente a 400°: il prodotto possiede allora la composizione HgSe ($d = 8,165$). Invece il selenio rosso ottenuto per precipitazione dopo esser stato portato rapidamente a 100° non si combina col mercurio a temperatura ordinaria, ciò che succede per riscaldamento a 440° per 24 ore. Il seleniuro così ottenuto e sublimato in tubo chiuso nel vuoto a 460° forma cristalli grigio-ferro, monometrici ($d = 8,21$).

Infine il Little [3] afferma di aver ottenuto, ripetendo le esperienze di Berzelius un sublimato di cristalli aventi la composizione Hg_2Se ($d = 8,877$). Tale seleniuro mercuroso è però negato dagli altri sperimentatori ed anche da noi.

Le esperienze da noi eseguite confermano l'esistenza del seleniuro di mercurio HgSe: però molte delle osservazioni dei citati autori devono essere corrette, perchè per la maggior parte dei casi essi dovevano trovarsi in presenza di seleniuro con eccesso di selenio.

La combinazione diretta dei due elementi per opera del calore avviene lentamente. Se al mercurio contenuto in una provetta di vetro poco fusibile si aggiunge del selenio vetroso o cristallino finamente polverizzato e poi si riscalda, il selenio fonde ed a temperatura più alta avviene la combinazione: però quando si arriva a circa 400°, tutti i miscugli in proporzione maggiore di 33 atomi su 100 di miscela, distillano mercurio: se si riscalda ora con rapidità la massa residua, costituita dal composto con selenio in eccesso, fino a 600°-650°, essa sublima integralmente depositandosi sulle pareti fredde del tubo in bei cristalli di color nero violaceo. Queste esperienze provano che alla pressione ordinaria la combinazione avviene solo in presenza di un eccesso di selenio, la cui separazione dal composto è difficile: necessita ricorrere ad una distillazione lenta e frazionata a temperature successivamente crescenti: in ultimo si ottiene un prodotto cristallino corrispondente esattamente alla formola HgSe.

(1) Liebig's Annalen, *116*, 122 (1860).
(2) Moissan, l. cit., Ann. Sc. Éc. Norm. (2)-8-279 (1879).
(3) Liebig's Annalen, *112*, 214 (1859).

Una miscela precedentemente fusa (atomi % di selenio = 68) venne sottoposta a distillazione in una provetta dapprima a 400°, poi a 450°-500° -600°-700° separando mano mano i prodotti di distillazione. Prima di 600° la parte distillata è piccola e costituita in gran parte di selenio: a 600° distilla la maggior parte della massa e rimane sul fondo un residuo nero cristallino. Il prodotto raccolto a 600° dimostrò di contenere il 44,36 % in peso di mercurio [1]. Il residuo cristallino portato in seguito a 700° sublimò completamente. L'analisi diede:

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	70,65 %	71,63 %

Un altro miscuglio all'incirca nelle proporzioni uguali al precedente, preparato per fusione e sottoposto allo stesso trattamento diede, per la parte sublimata sopra 600° il seguente risultato analitico:

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	71.44 %	71.63 %

La combinazione completa quando i due elementi sono mescolati nel rapporto atomico 1:1 avviene solo in tubo chiuso e ad elevata temperatura. Se il tubo chiuso viene riscaldato solo dal lato ove si trova la miscela a 400°-500°, anche dopo parecchio tempo rimane del mercurio libero: occorre immergerlo completamente in un bagno ad aria o a sabbia e mantenerlo a 550°-600 per diverso tempo: in tal modo per la pressione del mercurio che tende a sfuggire alla reazione, questa si opera in modo completo. La massa così ottenuta ha aspetto cristallino e non vi è nessuna traccia di mercurio libero. Ridotta in polvere e scaldata in tubo aperto sublima tutta sopra 600° senza scomposizione.

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	71.54 %	71.63 %

Anche nel vuoto sublima facilmente senza decomposizione.

	Trovato	Calcolato per HgSe
Hg	71.84 %	71.63 %

È noto che triturando in mortaio del selenio con molto mercurio si ottengono delle masse pastose aventi l'aspetto delle amalgame. A differenza

[1] Le analisi vennero eseguite col metodo elettrolitico di Schmit (A. Classen, *Quant. Analyse durch Elektrolyse*, V ediz., 1908, pag. 259). Si scioglie la sostanza in acqua regia, poi si neutralizza con potassa caustica e si aggiunge 3-5 gr. di cianuro potassico: si diluisce con acqua nella capsula di Classen e si elettrolizza con una densità di corrente $ND_{100} = 0,03$ Ampère. Il metodo fornisce risultati un po' superiori al vero.

di quanto afferma il Margottet, tanto il selenio vetroso quanto quello cristallino si amalgamano: però occorre triturare parecchio tempo prima di ottenere una pasta omogenea di color grigio-piombo. Per conoscere la natura di questa amalgama vennero istituiti diversi saggi analitici.

I prova. — L'amalgama appena preparata venne filtrata a pressione ridotta attraverso pelle di camoscio. La polvere nera rimasta sulla pelle e che a forte ingrandimento non dimostra contenere mercurio libero, diede all'analisi

	Trovato	Calcolato per Hg Se
Hg	55.81 %	71.63 %

II prova. — Amalgama trattata come la precedente, ma dopo prolungata triturazione. Hg trovato = 70.69 %.

III prova. — Amalgama filtrata attraverso pelle di camoscio e poi sfregata leggermente su lamina di rame. Hg trovato = 69.13 %.

IV prova — Come la III; Hg trovato = 65.51 %.

Quando le amalgame vengono lasciate a sè per diverso tempo esse separano una polvere nera e ciò si ottiene più facilmente per moderato riscaldamento. Triturando di nuovo si ottiene la stessa massa pastosa primitiva. Sulla natura di queste amalgame quindi si può dire che il selenio si combina col mercurio formando il seleniuro: tuttavia la combinazione è lenta ed incompleta come dimostrano le analisi: per triturazione si forma così una massa pastosa apparentemente omogenea che poi per riposo o per filtrazione o per riscaldamento separa facilmente il mercurio in eccesso: essa perciò risulta costituita da un miscuglio meccanico di mercurio e composto.

Vennero eseguite infine con le miscele ricche in selenio delle ricerche mediante l'analisi termica. Non è stato possibile però costruire un diagramma di fusione del sistema Hg Se, in causa del comportamento del selenio alla fusione. Tuttavia si è dedotto qualche dato interessante.

I. Curve di congelamento. — Se si sottopongono le miscele dei due elementi nelle proporzioni di 98, 95, 90, 80, 70 atomi per cento di selenio alla fusione fino a 500-550° si ottiene una massa costituita da una parte liquida ed una parte che non si scioglie. Non è possibile riscaldare a temperatura più elevata, perchè come già si disse, distillerebbe tutto il prodotto. Per raffreddamento si ottiene quasi sempre un solo arresto termometrico, variante nelle diverse prove fra 132° e 139°. Benchè nella durata degli arresti non vi sia regolarità, pure le miscele più ricche in selenio presentano un arresto di durata più lunga che le altre. Fino alle dette temperature la massa non è solida, ma fortemente vischiosa: dopo la massa è solida ed ha l'aspetto cristallino caratteristico del selenio metallico.

II. — Le curve di fusione delle stesse miscele presentano un arresto termometrico compreso fra 216° e 218°. Il selenio puro fonde a 220°. Si può dunque concludere che il seleniuro Hg Se si scioglie pochissimo nel selenio anche a temperatura elevata. L'arresto termometrico delle curve di fusione corrisponde all'eutectico Se + Hg Se. L'arresto termometrico delle curve di congelamento è dovuto alla rapida trasformazione del selenio soprafuso nella forma stabile del selenio grigio metallico [1].

Telluruo di mercurio Hg Te

(Con la collaborazione di C. Aureggi).

Le notizie che si hanno sul telluruo di mercurio sono ancor meno precise di quelle sul seleniuro.

Klaproth e Berzelius affermano che il tellurio ed il mercurio formano uua amalgama bianco-stagno.

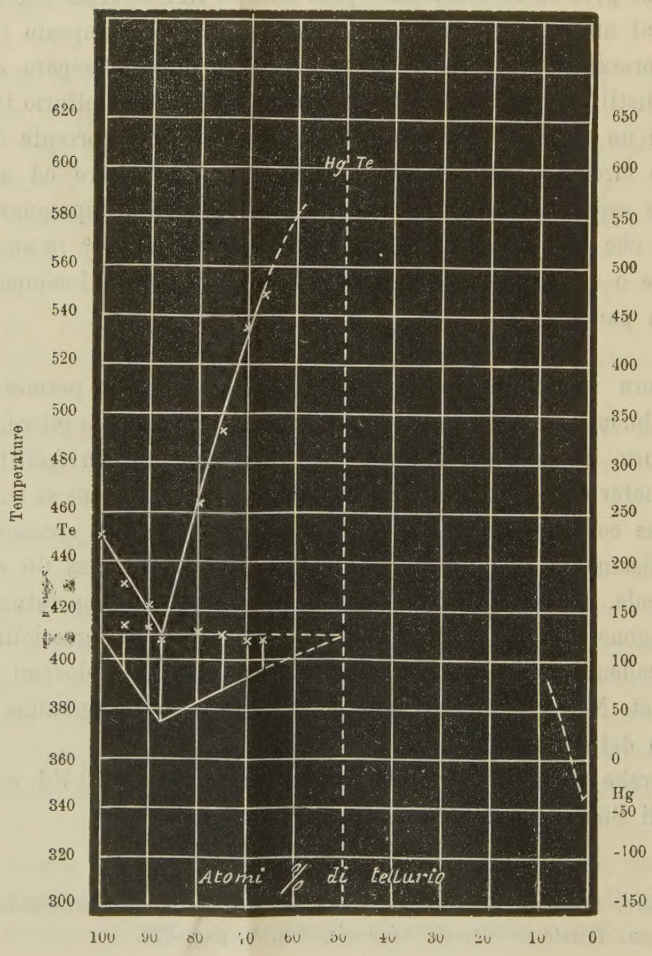
Soltanto il Margottet [2] ha eseguito qualche ricerca più estesa; ma i suoi dati sono poco chiari e meritano poca fiducia. Egli afferma che il tellurio si combina al mercurio, ma che per riscaldamento del composto in un gas inerte alla pressione ordinaria o nel vuoto, il mercurio si separa completamente per distillazione. Prepara il composto scaldando il tellurio in un tubo contenuto in un forno a riverbero e attraversato da una corrente di vapori mercuriali e idrogeno: nella combinazione si sviluppa calore ed avvengono delle piccole esplosioni: ottiene così una polvere amorfa impregnata di mercurio libero che elimina per ulteriore riscaldamento a 360° in una corrente di gas inerte o nel vuoto sebbene già a tale temperatura il composto si decomponga in parte.

La natura spiccatamente metallica del tellurio ci ha permesso di applicare con buoni risultati i metodi dell'analisi termica. Le miscele di mercurio e tellurio in polvere reagiscono per riscaldamento con facilità sviluppando una notevole quantità di calore. Sottoposte alla fusione si trasformano in una massa completamente fusa purchè il tellurio sia in eccesso sul mercurio e precisamente fino ad un contenuto minimo di circa 66 atomi per 100 di miscela. Le miscele meno ricche in tellurio a temperatura elevata si decompongono con messa in libertà di mercurio, le cui goccioline di condensazione cadendo nella massa fusa producono quelle esplosioni osservate dal Margottet. Non è stato possibile perciò costruire un diagramma completo di equilibrio del sistema Te - Hg.

Le ricerche vennero eseguite mediante una pila Pt - Pt Rd ed un galvanometro di Siemens e Halske.

(1) R. Marc, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens.*
(2) Moissan, *Traité de Chimie minérale,* Vol. V, pag. 328.

Atomi di Te per 100 di miscela	Temperatura superiore iniziale di cristallizzazione	Temperature eutectiche	Durate eutectiche in secondi
100	451°	—	—
95	431°	414°	141
90	422°	413°	218
87. 8	—	408°.5	346
80	464°	411°	262
75	493°	410°	199
70	535°	408°	152
66. 6	548°	408°	143
60	?	413°	?



Tutti i miscugli studiati presentano nelle curve di solidificazione un rallentamento termometrico ed un arresto eutectico a 410°. Dalla forma del diagramma rappresentante i tempi di durata entectica si deduce l'esistenza di un telluruo di mercurio Hg Te che però alla pressione ordinaria fonde con decomposizione, ed il limite più alto di stabilità corrisponde a 550° circa. L'eutetico Te + Hg Te corrisponde ad una concentrazione di 87 atomi % di Te, ed ha un aspetto cristallino assai netto. Il tellurio si scioglie assai poco nel mercurio, come lo comprova il piccolissimo ed incerto abbassamento del punto di fusione del mercurio corrispondente all'eutectico Hg Te + Hg.

Alla temperatura ordinaria il tellurio triturato in mortaio con del mercurio si combina assai più facilmente del selenio ed in modo completo, dando luogo ad una massa pastosa di color bianco grigiastro, ma con aspetto più metallico di quella del selenio. Per filtrazione, per lungo riposo o meglio per moderato riscaldamento si isola in polvere grigio-scura il composto Hg Te. Anche un miscuglio nei rapporti atomici 1 : 1 forma per triturazione una pasta dura avente l'aspetto noto delle amalgame liquide. Però dopo un riposo di molte ore si trasforma in una polvere grigio-nera.

Infine venne tentata la distillazione nel vuoto del composto. Esso si decompone ad una temperatura un po' superiore a quella di ebullizione del mercurio, cioè a circa 370°.

Chimica-fisica. — *Modificazioni delle proprietà chimico-fisiche del siero di sangue riscaldato a 55°-60° C* (1). Nota del dott. G. Quagliariello, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Sulle modificazioni che subiscono le proprietà chimico-fisiche del siero di sangue esposto per un tempo più o meno lungo alla temperatura di 55°-60° C, non esistono altre ricerche all'infuori di quelle di Dietrich, v. Zeynek, G. P. Pick (2) i quali non trovarono differenze degne di nota fra siero di sangue scaldato e non scaldato riguardo al punto di congelamento e alla conduttività elettrica. Sicchè non mi è parso inutile tornare sull'argomento e studiare altre proprietà chimico-fisiche; tanto più che anche sulla natura chimica delle mutazioni che subiscono le proteine del siero, esposte alla temperatura di 55°-60° C, non esiste completo consentimento fra gli autori che si sono occupati dell'argomento. Infatti, mentre Starke (3) ritiene che a 56° C le albumine si trasformino in globuline, L. Moll (4), dubitando che i corpi

(1) Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.
(2) Berlin., Klin. Wochenschrift, n. 43, 1902.
(3) Starke, Zeitschr. f. Biologie, XL, 419 e 494.
(4) L. Moll, Hofmeister's Beiträge, IV, 563.

che allo Starke erano parsi globuline fossero tali, e piuttosto degli « albuminati », fece una serie di ricerche, le quali lo portarono alla conclusione che a 56° C, le albumine si trasformano in globuline, e solo a 60° accanto alle globuline compaiono delle alcalialbumine. E l'argomento mi sembra importante anche dal punto di vista pratico, giacchè ancora oggi è uso sopprimere o attenuare il potere tossico d'un siero mediante il riscaldamento.

In questi miei esperimenti ho studiato:

1°. *L'influenza del riscaldamento,* a 55°-60° C., più o meno protratto, *sulla conduttività elettrica specifica* del siero. Le determinazioni di conduttività vennero fatte coll'apparecchio di Kohlrausch alla temperatura costante di 37° C.

2°. *L'influenza del riscaldamento sulla viscosità.* Le determinazioni vennero fatte col viscosimetro di Ostwald, alla temperatura costante di 37° C, tenendo conto soltanto del tempo di deflusso. Il viscosimetro da me usato aveva una capacità di 2 cm^3: il tempo di deflusso dell'acqua distillata a 37° C. era eguale a $1', 51'', \frac{2}{5} = 557$ quinti di secondo.

3°. *La precipitazione della globulina, mediante la dialisi a temperatura ambiente,* del siero normale e del siero riscaldato per un tempo più o meno lungo.

4°. *La precipitazione delle globuline mediante la dialisi a 55°-60° C.* La dialisi venne fatta in tubi di *viscose* Leune, contro acqua distillata a cui, quando la dialisi avveniva a temperatura ambiente, s'aggiungeva cloroformio per evitare la putrefazione.

5°. *La velocità di coagulazione termica del siero normale e del siero esposto per un tempo piuttosto lungo all'azione del calore.* Per queste determinazioni mi son servito dell'apparecchio di Sabbatani e Buglia [1].

Mi son servito di sangue di bue o di cane. Dopo 24 ore dalla coagulazione si raccoglieva il siero, che, se non era perfettamente limpido, veniva centrifugato.

Esperimento I (1-IV-'909). Siero di sangue di bue.

Si riscalda a 55°-60° per due ore. Indi si mette a dializzare in un tubo di « viscose » Leune contro acqua distillata senza cloroformio. In un altro tubo simile si mette a dializzare anche contro acqua senza cloroformio lo stesso siero non riscaldato. Al 2° giorno si nota subito una differenza che poi si segue per più giornî di seguito: Il siero riscaldato non lascia depositare le globuline se non molto più tardi, e il precipitato è più scarso di quello del siero normale.

Esperimento II (5-IV-'909). Siero di sangue di cane.

Si mette a dializzare contro acqua distillata nella stufa a 55°-60° C. Si cambia l'acqua due volte al giorno. Dopo due giorni, si nota uno scarsissimo precipitato globulinico. Il siero limpidissimo viene esaminato. Non diventa nemmeno opalescente all'ebollizione, ma la soluzione di $CaCl_2$ aggiunto al liquido ancora caldissimo produce abbon-

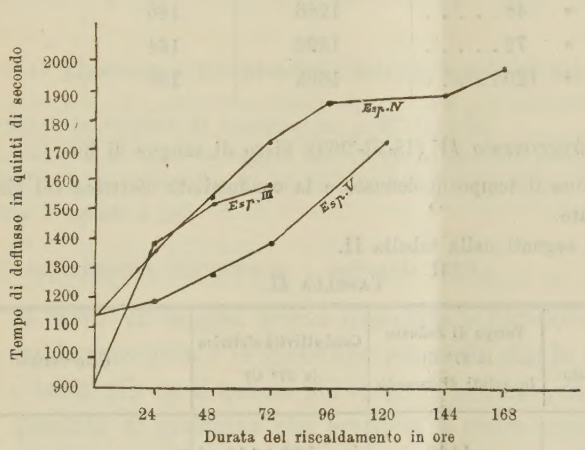
[1] L. Sabbatani e G. Buglia, Archivio di Fisiologia, III, 154.

dante precipitato. L'alcool non precipita le proteine, vi produce solo lievissima opalescenza. L'aggiunta soluzione di $H_2SO_4 \frac{N}{100}$ produce abbondante precipitato, anche se se ne aggiunge molto, ma un eccesso ridiscioglie il precipitato.

Esperimento III (19-V-1909). Siero di sangue di bue.

1° campione: Si mette a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata e cloroformio. L'acqua si cambia in giorni alterni. Dopo due giorni compare il precipitato globulinico. Dopo 20 giorni il precipitato è abbondante. Si esamina il siero:

Liquido opalescente. Diventa lattiginoso all'ebollizione. Il $CaCl_2$ a caldo agevola e rende più abbondante la fiocchificazione. L'$H_2SO_4 \frac{N}{100}$ in traccie, dà un precipitato solubilissimo in un eccesso di acido. L'alcool dà abbondante precipitato.



Influenza del riscaldamento a 55°-60° e sulla viscosità del siero di sangue.

Fig. 1.

2° campione: Riscaldato per due ore a 55°-60° C, e messo poi a dializzare contro acqua distillata più cloroformio, a temperatura ambiente. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo due giorni compare uno scarso precipitato che va man mano crescendo, ma dopo 20 giorni, è molto meno abbondante che nel 1° campione.

3° campione: Siero riscaldato per 24 ore a 55°-60° C, e messo poi a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata più cloroformio. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo due giorni si nota appena una traccia di precipitato. Al 20° giorno il precipitato è sempre scarsissimo.

4° campione: Siero riscaldato per 48 ore a 55°-60° C, e messo poi a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata più cloroformio. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo 20 giorni di dialisi non v'è traccia di precipitato.

Esame del siero: Liquido opalescente. Nessuna modificazione all'ebollizione. Il $CaCl_2$ a caldo dà un abbondantissimo precipitato. L'$H_2SO_4 \frac{N}{100}$ dà anche abbondantissimo precipitato poco solubile in un eccesso di acido. L'alcool aumenta lievemente l'opalescenza.

5° campione: Si determina la conduttività elettrica e il tempo di deflusso del siero normale, e poi vien messo a riscaldare. A intervalli determinati, si determina ancora la conduttività elettrica e il tempo di deflusso. I valori sono segnati nella tabella I. Le variazioni del tempo di deflusso per questo come pei successivi esperimenti sono espressi graficamente nella fig. 1.

TABELLA I.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C) in quinti di secondo	Conduttività elettrica (a 37° C
Siero normale . .	1140	$k = 160 \times 10^{-4}$
Ore 2	1145	164
» 4	1147	166
» 6	1150	164
» 24	1190	164
» 48	1288	166
» 72	1393	164
» 120	1695	166

Esperimento IV (18-VI-'909). Siero di sangue di bue.

1°. Si determina il tempo di deflusso e la conduttività elettrica sul siero normale, e sul siero riscaldato.

I valori sono segnati nella tabella II.

TABELLA II.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C) in quinti di secondo	Conduttività elettrica (a 37° C)	*Osservazioni*
Siero normale . .	1140	$k = 136 \times 10^{-4}$	
Ore 2	1213	138	
» 4	1293	135	
» 24	1366	137	
» 48	1389	136	
» 72	1740	140	Compare un po' di precipitato.
» 96	1860	137	
» 144	1880	137	
» 168	1990	137	

2°. Quattro campioni di siero in 4 tubi di vetro chiusi con tappo a smeriglio sono messi a riscaldare a bagno maria nella stufa a 55°-60° C.

Il 1° si rimette a temperatura ambiente dopo 2 giorni: resta fluido.
2° » » » 4 » »
3° » » » 8 » »
4° » » » 12 giorni: il giorno dopo il siero è gelificato.

Esperimento V (20-VI-'909). Siero di sangue di cane.

In questo esperimento si seguono soltanto le variazioni di conduttività elettrica e di tempo di deflusso, che sono segnate nella tabella III.

TABELLA III.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C in quinti di secondo	Conduttivitá elettrica (a 37° C)	*Osservazioni*
Siero normale. .	901	$k = 151 \times 10^{-4}$	Siero limpidissimo.
Ore 2	913	152	
» 24	1370	152	Lievemente opalescente.
» 48	1525	150	Fortemente opalescente.
» 72	1580	155	

Esperimento VI (24-6-'909). Siero di sangue di bue.

Si determina la velocità di coagulazione a 67° C = 20′.

Un campione in un tubo da saggio ben chiuso si riscalda per 8 giorni (4-5 ore al giorno) a 50° C e se ne determina di nuovo alla stessa temperatura, la velocità di coagulazione. Essa è uguale a 39′.

I miei esperimenti dimostrano i seguenti fatti:

1°. Il siero di sangue, prima riscaldato a 55°-60° C, poi messo a dializzare, lascia precipitare le globuline più tardi che lo stesso siero non riscaldato, e tanto più tardi quanto più lunga fu la durata del riscaldamento. Inoltre, la quantità di globuline che precipita è molto minore di quella che nello stesso tempo precipita da un siero non riscaldato.

2°. Le proteine del siero riscaldato e dializzato si comportano alle comuni reazioni (calore, alcool, aggiunta di $CaCl_2$ a caldo, soluzione $\frac{n}{100}$ di H_2SO_4 ecc.), come proteine fortemente alcaline.

3°. La conduttività elettrica del siero riscaldato, anche per più giorni, non differisce notevolmente da quella del siero normale.

4°. La viscosità del siero riscaldato è sempre maggiore di quella del siero normale, e tanto più quanto più lunga fu la durata del riscaldamento.

5°. Il riscaldamento a 55°-60° C, prolungato per non meno di 12 giorni, fa sì che il siero, portato poi alla temperatura dell' ambiente (circa 22°-23° C), dopo un certo tempo, spontaneamente gelifica.

6°. La velocità di coagulazione termica del siero riscaldato è notevolmente inferiore a quella del siero normale.

Ora a me sembra che tutti questi fatti non ammettano altra spiegazione che quella di una trasformazione delle proteine del siero, per azione blanda ma prolungata del calore, in alcaliproteine. Evidentemente, il riscaldamento espelle una parte dell'acido carbonico del siero, l'alcalinità di esso aumenta,

e i fatti osservati dimostrano che gli alcali normalmente esistenti sono sufficienti a trasformare le sieroproteine in alcaliproteine. L'azione degli alcali, però, non può essere nei miei esperimenti assai profonda, perchè io non ho mai potuto constatare una diminuzione della viscosità seguente all'aumento, come avviene quando si aggiunge alcali (NaHO) al siero dializzato [1], e come sarebbe certamente anche avvenuto nel caso mio, in conseguenza della scissione idrolitica delle proteine. La detta azione tuttavia è tanto forte quanto basta ad iniziare l'alterazione dei colloidi del siero, alterazione che si rivela non solo coll'aumento della viscosità, ma anche colla *perdita della tossicità del siero, giacchè non altrimenti va interpretata la pratica empirica che batteriologi e patologi seguono da tempo per togliere ai sieri la loro tossicità.*

Recentemente Pauli e Handowsky [2] hanno osservato che anche gli acidi (cloridrico, ossalico, citrico, ecc.), aggiunti alla soluzione di sieralbumina (siero di sangue perfettamente dializzato), prima (fino a un certo grado di concentrazione dell'acido), ne elevano, e poi abbassano la viscosità. Ho detto delle osservazioni analoghe di Schorr [3] per aggiunte di alcali, e delle mie nelle quali agivano gli alcali proprí del siero. Pauli e Handowsky dànno una interpretazione complicata del fenomeno. Se l'albumina è da considerarsi come un elettrolito anfotero, ciò che vale per l'aggiunta di acidi dovrebbe valere anche per l'aggiunta degli alcali. Ma prima di sottoporre a discussione questo punto, sarà necessario fare ricerche su siero dializzato con varie specie di basi più o meno dissociabili.

Intanto voglio osservare che la tardiva gelificazione del siero potrebbe forse essere considerata come il punto estremo dell'aumento di viscosità.

Chimica — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati* [4]. Nota di L. Mascarelli e V. Babini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In alcuni lavori precedenti [5] compiuti da uno di noi assieme al dottor Pestalozza, già ci occupammo di studiare il comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati. Basandoci sui dati sperimentali, poco numerosi del resto, sino allora noti si poteva essere indotti a credere, che fossero capaci di dare cristalli misti composti a catena

(1) K. Schorr. Biochem. Zeitschr., XIII, 172, 1908.

(2) Pauli e Handowsky, Biochem. Zeitschr., XVIII, 340, 1909.

(3) Loc. cit.

(4) Rend. R. Acc. Lincei. 1907, II, 567; id., 1908, I, 601.

(5) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, luglio 1909.

chiusa coi loro derivati idrogenati fino a che, ben inteso, gli atomi di idrogeno addizionati non togliessero la struttura ciclica.

Le esperienze da noi fatte nel 1907 invece portarono alla conclusione, che ogni qualvolta si sciolga la sostanza esaidrogenata nel relativo composto aromatico non si osserva anomalìa crioscopica: se poi si scioglie il composto aromatico nel relativo esaidrogenato si ha anomalìa spiccata, la quale venne attribuita a formazione di cristalli misti fra le due sostanze. A far accettare queste conclusioni però potevan sembrare troppo scarse le sostanze allora prese in esame e questo tanto più perchè, per la natura stessa dei corpi cimentati, non si potè sperimentare che per una sola sostanza aromatica sciolta nel relativo derivato esaidrogenato, mentre il caso inverso era stato verificato per sette coppie di sostanze.

Ciò nulla meno fin d'allora uno di noi pensava, che il fenomeno fosse anche più generale di quanto non apparisse dalle prime ricerche e attribuiva a proprietà isodimorfiche il fenomeno presentato dai corpi in questione.

Una conferma di questo l'avemmo più tardi nello studio dell'equilibrio nel sistema fenolo-cicloesanolo. Ora noi, proseguendo le ricerche sperimentali su tale argomento, siamo in grado di riportare qui i risultati avuti con una nuova serie di composti. Le coppie di sostanze, che vennero studiate, sono le seguenti:

1) Dicicloesile ($C_{12}H_{22}$)	sciolto in	difenile ($C_{12}H_{10}$);
2) Dicicloesiletano ($C_{14}H_{26}$)	»	dibenzile ($C_{14}H_{14}$);
3) Decaidronaftalina ($C_{10}H_{18}$)	»	naftalina ($C_{10}H_8$);
4) β-Decaidronaftolo ($C_{10}H_{18}O$)	»	β-naftolo ($C_{10}H_8O$);
5) Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON$)	»	benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$);
6) Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$	»	benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{11}ON$);
7) Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$)	»	esaclorobenzolo (C_6Cl_6);
8) Esaclorobenzolo (C_6Cl_6)	»	esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$).

Le coppie enumerate rispondono tutte alla condizione di essere costituite di un corpo il quale contiene uno o più nuclei del tipo aromatico e dal derivato rispettivo completamente idrogenato. Il compito di queste ricerche fu assai semplificato dalla gentilezza del capitano d'artigliera Ipatiew, il quale cortesemente ci fornì alcuni prodotti da lui preparati col suo metodo di idrogenazione sotto alte pressioni e in presenza di nickel [1]: queste sostanze sono il dicicloesile, il dicicloesiletano, la decaidronaftalina e il decaidronaftolo. Di ciò sentitamente lo ringraziamo.

Delle altre sostanze alcune vennero acquistate dalla fabbrica Kahlbaum ed impiegate dopo opportuna purificazione; altre furono da noi preparate. Le determinazioni vennero fatte per precauzione in corrente di aria secca e

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. *40*. 1281 (1907).

priva di anidride carbonica; le sostanze liquide furono pesate entro pallottoline di vetro tarate.

La natura delle sostanze era tale, che permise in alcuni casi di studiare promiscuamente il comportamento di uno stesso corpo, sia che funzionasse da solvente crioscopico, sia da sostanza sciolta; e precisamente ciò venne fatto colla benzoilcicloesilamina e la benzanilide, coll'esaclorobenzolo e l'esaidroesaclorobenzolo. Anche per le coppie dicicloesile e difenile, decaidronaftolo e naftolo avremmo voluto usare il dicicloesile (p. f. + 4°) e il decaidronaftolo (p. f. 100°) come solvente, ma la quantità di prodotto a nostra disposizione era troppo esigua.

Siccome parecchie di queste sostanze non furono ancora usate quali solventi crioscopici, così riportiamo nella prima parte i risultati ottenuti per istabilire le relative costanti di depressione molecolare (K); nella seconda parte poi esponiamo i risultati delle determinazioni crioscopiche.

I. Determinazione delle costanti di depressione molecolare.

Benzanilide: $C_6H_5CONHC_6H_5$; p. f. 161°. Le sostanze che si ritennero presumibilmente normali e che si impiegarono come corpi sciolti sono:

corpi sciolti	media del valore di k
Naftalina	92.5
Benzoato fenilico	92.7
Dibenzile	106.7
Naftalina	94.3
Media generale	96.5

La benzanilide si mostrò buon solvente crioscopico, quantunque presenti l'inconveniente di sublimare, perchè dà sopraraffreddamenti di uno o due gradi e letture concordanti: occorre però un certo tempo prima che il termometro raggiunga la vera temperatura di solidificazione. Si notò anche che essa non si comporta così con tutte le sostanze che vi vengono sciolte.

Benzoilcicloesilamina: $C_6H_5CONHC_6H_{11}$; p. f. 147°. Questa sostanza presenta alcune difficoltà nella determinazione del suo punto di congelamento coll'apparecchio Beckmann; occorre una certa pratica prima di avere letture concordanti.

corpi sciolti	media del valore di k
Benzoato fenilico	132
Trifenilmetano	152
Media generale	142

Esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157°. Era di Kahlbaum e dopo ricristallizzazione si presentava in aghetti bianchi.

corpi sciolti	media del valore di k
Trifenilmetano	164
Naftalina	174
Benzile	157
Media generale	165

L'esaidroesaclorobenzolo è buon solvente crioscopico, inquantochè fonde in un liquido incoloro e gela presentando una sopraraffreddamento di circa due gradi: si ottengono letture concordanti, specie se si agita la massa quando incomincia a gelare e poi da ultimo si lascia in riposo in modo che il termometro salga fino al massimo.

Esaclorobenzolo: C_6Cl_6; p. f. 227°. Era di Kahlbaum, dopo ricristallizzazione era in cristallini bianchi, di odore particolare.

corpi sciolti	media del valore di k
Benzile	207.7
Trifenilmetano	207.2
Media generale	207.5

Il valore assai elevato della sua costante di depressione molecolare, valore che supera quello di tutte le costanti dei solventi crioscopici finora sperimentati, potrebbe far consigliare l'uso dell'esaclorobenzolo come solvente crioscopico, se esso non avesse l'inconveniente di sublimare con facilità, assai più che il relativo derivato esaidrogenato; inoltre esso presenta assai raramente il fenomeno di sopraraffreddamento sensibile, per cui occorre farvi una certa pratica prima di procedere alle misure.

II. Misure crioscopiche.

1ª coppia { difenile: $C_6H_5 . C_6H_5$; p. f. 70,8° (Kahlbaum);
dicicloesile: $C_6H_{11} . C_6H_{11}$; p. eb. 232° a 760^{mm} (Ipatiew).

Siccome non avevamo a nostra disposizione una quantità sufficiente di dicicloesile (p. f. + 4°) per poterlo usare come solvente crioscopico, così ci limitammo ad osservare il comportamento del dicicloesile sciolto in difenile, ed ecco i risultati:

Dicicloesile ($C_{12}H_{22} = 166$) sciolto in difenile:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 80$)
1	0.5386	0.25	172
2	1.0841	0.52	166
3	1.7322	0.82	169
4	2.5330	1.19	173
5	0.8153	0.39	167
6	1.7010	0.80	170
7	3 0131	1.36	177
8	4.5740	2.03	180

Il valore $k = 80$ pel difenile, da noi usato, è quello determinato da Eykman [1].

Come si vede i valori del peso molecolare sono tutti normali: le piccole variazioni, che si notano, non sono tali da attestare, che si separi corpo sciolto assieme al solvente che gela.

2ª coppia { dibenzile: $C_6H_5\ CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. 52° (Kahlbaum);
dicicloesiletano: $C_6H_{11}CH_2CH_2C_6H_{11}$; p. eb. 267° a 759^{mm} (Ipatiew).

I valori avuti con questa coppia di sostanze non sono fra loro ben concordanti; noi ripetemmo le determinazioni, ma sempre collo stesso risultato: tuttavia essi non sono tali da far ammettere un comportamento crioscopico anomalo.

Dicicloesiletano ($C_{14}\ H_{26} = 194$) sciolto in dibenzile:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 72$)
9	0.5610	0.23	175
10	1.4111	0 53	191
11	2.2892	0.84	196
12	3 6270	1.21	215
13	4.9441	1.70	209
14	0.8677	0.37	169
15	2.1861	0.80	196
16	4.0552	1.42	205
17	5.4780	1.84	214

3ª coppia { naftalina: $C_{10}\ H_8$; p. f. 79.7° (Kahlbaum);
decaidronaftalina: $C_{10}\ H_{18}$; p. eb. 188° a 760^{mm} (Ipatiew).

Sciogliendo la decaidronaftalina in naftalina riscontrammo un comportamento normale, come già si verificò negli analoghi casi precedenti.

Decaidronaftalina ($C_{10}\ H_{18} = 138$) sciolta in naftalina:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 69$)
18	0.4850	0.25	134
19	1.0490	0.55	132
20	1.6601	0.92	124
21	2.4882	1 27	135
22	2.1890	1.12	135
23	3.4381	1.68	141
24	4.6980	2.29	142

4ª coppia { β-naftolo: $C_{10}\ H_7\ OH$; p. f. 122° (Kahlbaum);
decaidro-β-naftolo: $C_{10}\ H_{17}\ OH$; p. f. 99°-100° (Ipatiew).

[1] Zeit. f. phys. Ch., *4*, 497 (1889).

Non riuscimmo ad avere valori migliori di quelli che qui riportiamo, i quali sono tutti inferiori al teorico.

Decaidronaftolo ($C_{10}H_{18}O = 154$) sciolto in naftolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 112.5$)
25	0.4739	0.36	148
26	0.9478	0.79	135
27	1.4890	1.19	141
28	0.4513	0.41	124
29	0.9836	0.88	126
30	1.5491	1.31	133
31	2.1562	1.81	134
32	2.5940	2 17	134
33	0.6474	0.48	152
34	1.4200	1.07	149
35	2.2061	1.70	146
36	2.9382	2.35	141

Riteniamo che tale fenomeno dipenda dal fatto, che il solvente (naftolo) offre difficoltà nello stabilire il suo vero punto di congelamento: e per vero notammo in ogni caso che detto punto di congelamento del solvente puro si legge a temperature sempre più basse a seconda dell'intervallo di tempo con cui si effettuano le letture. Nell'ultima serie di determinazioni mantenemmo il naftolo alla sua temperatura di fusione per due giorni prima di osservare numeri abbastanza concordanti pel punto di congelamento: ed in questa serie ottenemmo difatti valori più vicini al peso molecolare normale.

Questi risultati in ogni modo sono tali, che permettono di escludere la formazione di soluzione solida fra le due sostanze.

5ª coppia { benzanilide: $C_6H_5CONHC_6H_5$; p. f. 161°;
benzoilcicloesilamina: $C_6H_5CONHC_6H_{11}$; p. f. 147°.

Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON = 203$) sciolta in benzanilide:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 96.5$)
37	1.9071	1.00	184
38	3.3012	1.55	205
39	4.5350	2.30	190
40	1.8261	0.90	196
41	3.3480	1.65	196
42	4.4901	2.25	194

Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON = 197$) sciolta in benzoilcicloesilamina:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 142$)
43	1.4910	0.63	336
44	2 6111	1.20	309
45	4.0810	1.93	300

Appare evidente che qualora si sciolga il derivato esaidrogenato nel relativo non idrogenato, l'andamento dei pesi molecolari è normale, cosa questa già osservata per tutti i casi precedenti; mentre quando si sciolga la benzanilide nel corrispondente derivato esaidrogenato, si ha spiccata anomalia crioscopica.

6ª coppia { esaclorobenzolo: C_6Cl_6 ; p. f. 226.5° (Kahlbaum);
esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157° (id.).

Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6 = 291$) sciolto in esaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 207.5$)
46	0.8217	0.60	284
47	2.6841	1.98	281
48	4.5690	3.32	286

Esaclorobenzolo ($C_6Cl_6 = 285$) sciolto in esaidroesaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 165$)
49	0.4290	0.21	337
50	1.7872	0.95	310
51	3.2901	1.67	325
52	4.4400	2.20	333

Anche per questa coppia di sostanze troviamo verificata la regola già enunciata fin dalla prima Nota su questo argomento (l. c.).

Per completare la serie sarebbe stato necessario di studiare ancora le coppie: esabromobenzolo ed esaidroesabromobenzolo, esaiodiobenzolo ed esaidroesaiodiobenzolo; ma non abbiamo ancora a nostra disposizione una quantità sufficiente di tali sostanze.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa* [1].

Nota del dott. B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Körner.

In una precedente pubblicazione [2] ho descritto un nuovo metodo per lo studio della diffusione degli elettroliti, consistente nel far diffondere contemporaneamente una verso l'altra, attraverso un capillare pieno d'acqua distillata, due soluzioni, le quali, al momento in cui s'incontrano, dànno luogo alla formazione di un precipitato; il che permette di calcolare la velocità di diffusione in base al percorso fatto dai due sali nel medesimo tempo, prima d'incontrarsi. Così ho potuto dimostrare come sia inaccettabile l'ammissione che la legge di Graham-Bunsen, riguardante la velocità di diffusione dei gas, possa applicarsi senz'altro alle sostanze in soluzione, o alle ultime loro particelle: atomi, o aggregati atomici, che, secondo la teoria di Arrhenius, costituirebbero i prodotti di scissione della molecola disciolta (ioni).

È noto che Nernst ha sviluppata la teoria della diffusione di elettroliti nell'acqua, riferendosi al caso limite di diluzione infinita. La formula da lui dedotta mediante considerazioni teoriche [3], dà il *coefficiente di diffusibilità* dell'elettrolita come funzione della pressione osmotica ed in relazione con la velocità di migrazione dei singoli ioni:

$$D = \frac{2UV}{U+V} RT$$

(dove U, V, sono quantità proporzionali alle mobilità elettrolitiche dei componenti).

Ma la teoria di Nernst si appoggia sulla enorme semplificazione introdotta, nei fenomeni che avvengono in soluzione diluita, dalla teoria della dissociazione elettrolitica. Oggi però si hanno ragioni per credere che tali fenomeni siano ben lontani dall'essere così semplici, e soprattutto non debbano considerarsi come fenomeni essenzialmente meccanici. Troppi fatti consigliano un ritorno — sia pure senza rinnegare la teoria della dissociazione elettrolitica — al concetto antichissimo che soluzione non vuol dire miscela pura e semplice di solvente e di soluto, sia questo integro o dissociato; e però si deve annettere una maggiore importanza alla natura del solvente ed alla sua azione chimica verso il soluto, specialmente quando la sua *massa* assuma un

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chim. organ. della R. Scuola sup. di Agricoltura di Milano.

[2] Rend. Accad. Lincei, vol. XVI, 2° sem. 1907, pp. 555 e 696,

[3] Vedi Nernst, Theoretische Chemie, III, Aufl. pag. 357.

valore notevole di fronte alla massa di quest'ultimo, come è appunto nel caso delle soluzioni diluite.

La formula di Nernst è stata oggetto di numerosi studî e ricerche; ha trovato contradditori, ma poi il suo controllo, fino ad un certo limite, è stato ripetuto con successo, specialmente in questi ultimi tempi. Si è trovato che il *coefficiente di diffusibilità dei sali* studiati in questo rapporto, si avvicina infatti al valore calcolato, a mano a mano che aumenta la diluizione; solo gli *acidi* e le *basi* dimostrarono però sempre velocità un po' minori di quelle teoricamente calcolate [1]. I varî metodi adottati per determinare questo coefficiente di diffusibilità consistono nello stabilire le *variazioni di concentrazione*, che si riproducono in capo d'un certo numero di ore nei diversi strati componenti il sistema liquido, ottenuto quando si sovrappone il solvente a soluzioni di varia concentrazione. Si considerano cioè le *quantità di sostanza* disciolta che diffondono, in rapporto al tempo. Il calcolo della velocità di diffusione si fa in base ad una delle equazioni del Fourier. Le minime concentrazioni prese in considerazione raggiungevano il valore di 0,003 norm.

Allo scopo specialmente di studiare il fenomeno della diffusione a diluizioni molto spinte, mi è parso quindi opportuno di approfittare del metodo sopra ricordato, e l'ho fatto nella speranza di riuscire a spiegare certe anomalie, che mi si erano affacciate nel tentare l'applicazione della formola di Nernst al mio metodo, e di poter portare per questa via qualche contributo alla conoscenza della natura intima delle soluzioni in genere e di quelle acquose in ispecie, problema questo quanto mai complesso ed ancora lungi dall'aver trovato una soddisfacente soluzione.

Io misuro direttamente lo spazio percorso dalla sostanza disciolta a determinata concentrazione, tenendo conto del punto in cui, per l'incontro con un altro sale, si forma un nuovo prodotto insolubile, che si depone quando si sia raggiunto il suo *limite di solubilità*. Ho scelto il caso più semplice e, se vogliamo, più tipico, facendo diffondere verso un sale solubile di argento ($AgNO_3$), in un tubo capillare pieno di acqua, i cloruri, bromuri, ioduri dei metalli monovalenti alcalini (Na , K , Rb , Cs , Li) ed i corrispondenti idracidi.

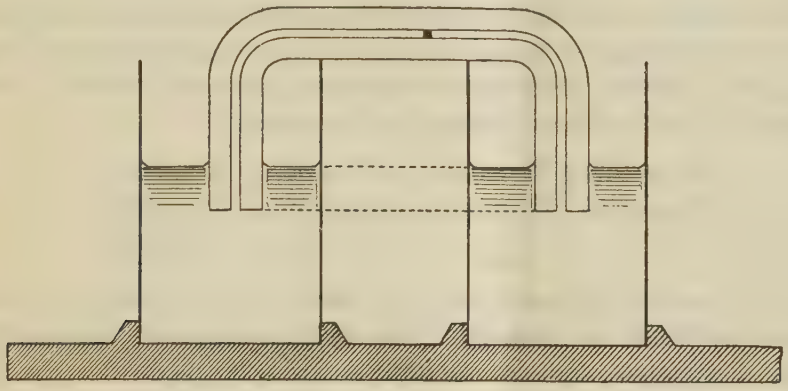
L'apparecchio di cui dò la figura in dimensioni naturali non ha bisogno di ulteriori spiegazioni.

Il setto di sale insolubile d'argento (cloruro, bromuro, ioduro), si deposita nettamente nel capillare. Se si ammette che la precipitazione avvenga al limite di metastabilità della soluzione sovrasatura, per la presenza della fase solida, si ha che la reazione si rende visibile per concentrazione minima di circa 1×10^{-8} n. per l'ioduro e massima dell'ordine 3×10^{-5} n. per il cloruro. Dunque a diluizione molto spinta.

[1] Vedi la recente Memoria di L. W. Oeholm, Zeitsch. f. physik. Chem. L, pag. 309, ed anche *Electrolyters hydrodiffusion*, Inaug.-Dissert. Helsingsfors, 1902, dello stesso.

L'incontro e la conseguente formazione del setto avvengono, con le concentrazioni adoperate, in capo a 10-24 ore. Il percorso si misura in mm. e frazione, e si riferisce *in centesimi* della lunghezza totale del tubo. Col procedere della diffusione naturalmente il setto si ingrossa aumentando nella direzione per cui procede il sale più veloce.

Gli apparecchini costruiti espressamente furono controllati con somma cura; essi forniscono dei dati di grande esattezza, se si ha cura di seguire alcune norme generali e specialmente: 1) le densità dei due liquidi opposti devono essere identiche; 2) le due superfici libere delle soluzioni devono trovarsi sulla stessa linea orizzontale; 3) i vasetti devono avere la stessa



sezione interna, il che si ottiene facilmente facendoli dallo stesso tubo; 4) i capillari devono essere perfettamente calibrati e del diametro interno di circa 0,5 mm. (1); 5) devono inoltre essere disposti su una linea orizzontale: le loro anse di uguale lunghezza e spessore devono pescare ugualmente nei liquidi; 6) si devono evitare le oscillazioni di temperatura (2), ed è necessaria immobilità assoluta dell'apparecchio. Se così si opera si ottengono dati di un'esattezza sorprendente, specialmente con le soluzioni concentrate: così a mo' d'esempio per RbI in sette prove si ottengono i seguenti valori: 50,0 — 50,0 — 50,6 — 50,0 — 50,1 — 49,6 — 50,3 — in media = 50,1. Per le soluzioni diluite le oscillazioni sono talora piuttosto forti; perciò ho dovuto aumentare il numero delle prove in rapporto alla

(1) È preferibile, per la tecnica dell'esperimento, che il diametro del capillare non superi tale misura; ho constatato però che il fenomeno si può considerare come indipendente dalle variazioni della sezione del tubo.

(2) Con questo metodo si ha il vantaggio che il confronto avviene quasi indipendentemente dalle variazioni di temperatura; ed è provato che il così detto *coefficiente di temperatura* varia di poco da sostanza a sostanza, ed entro certi limiti diventa perciò trascurabile.

grandezza delle oscillazioni, facendone un numero minimo di sei ed arrivando talora fino a più che 30 per sale e per concentrazione.

Le concentrazioni sperimentate per varî sali sono all'incirca le seguenti:

a) 1,24
b) 1,12
c) 1,06 } esattamente determinate fino alla quarta decimale.
d) 1,03
e) 1,015

Lo specchio seguente permette una sinossi dei risultati ottenuti; i numeri rappresentano in centesimi il percorso fatto dalla soluzione del metallo alcalino nel tubo prima di incontrarsi col sale d'argento per dare il precipitato: (vedi tabella). In cifre grasse è riportato in centesimi il corrispondente punto d'incontro teoricamente calcolato sulla formula di Nernst (¹), prese come mobilità elettrolitiche dei singoli ioni le seguenti:

$Ag = 54,0$; $Li = 33,4$; $K = 64,7$; $Cl = 65,4$
$NO_3 = 61,8$; $Na = 43,6$; $Rb = 68,0$; $Br = 67,6$
$Cs = 68,0$; $I = 66,4$

Un esame anche superficiale dei risultati mette in evidenza anzitutto un fatto: ed è che con l'aumentare della diluizione apparisce aumentata la velocità di diffusione degli idracidi degli alogeni e dei rispettivi sali a metallo alcalino in confronto del sale d'argento, e mentre gli idracidi si avviano verso il valore calcolato, i corrispondenti sali se ne allontanano; vale a dire mentre con la diluizione la legge di Nernst si avvera sempre meglio per i primi — appunto perchè ci si spinge verso il caso ideale di diluizione infinita per il quale essa è calcolata — per i sali si ha il fatto opposto. Ora ciò potrà attribuirsi in parte (e più specialmente nel caso dell'HCl, il quale passa anche il valore teorico, e dei cloruri) a fenomeni di sovrasaturazione. come ho ampiamente descritto nella mia prima Nota sopra citata (²), ma questo vale solo per il caso in cui l'idracido o il suo sale alcalino abbiano una ve-

(¹) Per il calcolo, ammesso che gli spazi relativi (S) percorsi dal sale siano proporzionali a D, si ha che: $S = \frac{UV}{U+V}$, (2RT essendo eguale per tutti gli elettroliti di questo tipo, fortemente dissociati), ed allora se si calcola, per es., il percorso fatto da KJ, posto di contro ad $AgNO_3$, si trova che è dato da $\frac{64,7 \times 66,4}{64,7 + 66,4} = 32,77$, mentre nello stesso tempo $AgNO_3$ ha fatto un percorso di $\frac{54,0 \times 61,8}{54,0 + 61,8} = 28,82$ e riferendosi a lunghezza 100 si ha: $32,77 : 28,82 = 53,2 : 46,8$, ossia in un tubo lungo 100 mm., nel caso del KJ, il punto di incontro dovrebb'essere a 53,2 mm., dunque più verso il sale di argento, meno veloce.

(²) Loc. cit., pag. 700.

TABELLA

		H		Li		Na		K		Rb		Cs	
Percorso calcolato . . .		**65.3**		**43.4**		**47.6**		**53 0**		**53 6**		**53.6**	
	dens. liq.												
Cl	*a)* 1.2400 circa	(1.1840) 54.3	*9.4*	—		—		(1.1546) 54.4	*3.1*	52.1	*1.6*	–	
	b) 1.1200 »	—		55.0	*6.3*	54.2	*3.7*	—		—		—	
	c) 1.0600 »	66.0	*8.1*	59.1	*6.1*	58.2	*3,3*	56.5	*3.0*	56.7	*1.6*	54.1	*1.1*
	d) 1.0300 »	—		61.1	*5.8*	—		57.7	*2.8*	61.1	*1.4*	56.2	*1.1*
	e) 1.0150 »	70.1	*8.4*	—		63.7	*3.2*	—		64.4	*1.4*	60.4	*1*
		65.9		**43.7**		**47.9**		**53.4**		**54.05**		**54.05**	
Br	*a)* 1.2400 circa	55.1	*2.5*	50.2	*2.3*	51.1	*1.9*	52.3	*1.7*	52.0	*1.1*	51.4	*0.87*
	b) 1.1200 »	—		52.0	*2.3*	49.9	*1.9*	54.3	*1.6*	—		53.5	*0.9*
	c) 1.0600 »	61.0	*2.5*	—		53.1	*1.9*	—		—		—	
	d) 1.0300 »	63.3	*2.4*	56.3	*2.2*	60.9	*1.9*	57.6	*1.5*	60.7	*1.1*	63.0	*1*
	e) 1.0150 »	—		60.6	*2.5*	—		—		—		—	
		65.6		**43.5**		**47.7**		**53.2**		**53.8**		**53.8**	
J	*a)* 1.2400 circa	54.8	*1.5*	47.5	*1.4*	49.5	*1.2*	52.3	*1.2*	50.1	*0.85*	51.2	*0.66*
	b) 1.1200 »	—		50.0	*1.4*	52.7	*1.1*	51.5	*1.2*	51.3	*0.86*	51 8	*0.7*
	c) 1.0600 »	62.1	*1.5*	51,8	*1.4*	—		—		55.5	*0.86*	56.7	*0.7*
	d) 1.0300 »	66.7	*1.5*	55.6	*1.5*	58.2	*1.1*	57.7	*1.3*	56.6	*0.8*	—	
	e) 1.0150 »	—		—		65.4	*1.1*	—		—		—	

I numeri in corsivo piccolo a destra rappresentano i rapporti tra la normalità della soluzione salina e quelle della soluzione d'argento di egual densità. Faccio osservare che se si tien conto di questo rapporto nel calcolo dalla formola di Nernst, si modificano alcuni dati, non però in misura notevole, perchè a diluizione molto spinta il valore di quel rapporto ha poca influenza sul coefficiente di diffusibilità.

locità maggiore che il sale d'Ag, ed il setto si formi quindi sempre *al di là della metà del tubo*, mentre questo non è il caso dei sali di Na e di Li. Per essi infatti, dato che a concentrazioni maggiori il setto si forma al di qua della metà, come richiede la legge, bisogna necessariamente ammettere una influenza della concentrazione, nel senso che la velocità aumenti con la diluizione, perchè altrimenti lo spostamento dovrebbe avvenire nel senso opposto, vale a dire il percorso del sale dovrebbe apparire minore. E se la cosa può essere sospetta per il litio, che molto spesso mostra comportamento anomalo, ciò non ha ragione di essere per il sodio. D'altra parte non si può attribuire il fatto al solo fenomeno di sovrasaturazione, perchè allora si dovrebbero verificare maggiori differenze tra bromuri e ioduri, essendo relativamente diverse le solubilità di AgBr e AgJ.

Riservandomi di mettere in evidenza a suo tempo altre considerazioni sulla posizione relativa dei setti nei differenti sali e di riferire, in quanto è possibile, sulla correzione che riguarda i fenomeni di spostamento per il fatto della soprasaturazione, mi limito a riassumere il risultato principale dell'esperienza.

Mentre con i soliti metodi di sperimento si è trovato che la legge di Nernst per la diffusione degli elettroliti vale fino a diluizione di circa 0,003 n. per i sali studiati e meno per gli acidi, io ho trovato che a diluizione molto più spinta la detta legge, mentre diventa applicabile per gli acidi, sembra non esser più rigorosamente seguita dai sali. Ciò si può interpretare ammettendo l'intervento di un fenomeno nuovo, che si renderebbe sensibile solo a diluizioni oltremodo spinte. Se lo stato attuale delle ricerche può permettere di trarre una conclusione, l'ipotesi più verosimile che si presenterebbe sarebbe quella della *idrolisi*: si dovrebbe ammettere cioè che i sali decomponendosi per l'azione dell'acqua mettano in libertà piccole quantità dell'acido che li compone, il quale, *precorrendo* nella diffusione il sale, porterebbe il valore al limite che è proprio degli acidi.

Sarebbe questa la prima volta che si presentano elementi dimostratìvi per ammettere una tale decomposizione idrolitica nei sali di metalli alcalini ad acidi forti, della cui stabilità in questo rapporto molti non dubitano affatto, mentre in favore di essa depone la legge della azione di massa la cui generale applicabilità oggi non è più messa in dubbio da alcuno. Questa dissociazione idrolitica dovrebbe avvenire probabilmente, prima che si completi la dissociazione elettrolitica; il fenomeno stesso della diffusione sottrarrebbe poi le tracce di idracido formatosi portandole innanzi nella colonna di solvente, che riempie il capillare.

Allora anche per i sali sopracitati a metallo alcalino (M) ed alogeno (X) dovrebbe considerarsi come reversibile a temperatura ordinaria la reazione:

$$HX + MOH \longrightarrow MX + HOH.$$

Matematica.. — *Nuove osservazioni sulla formula integrale di Fourier.* Nota del dott. L. Orlando, presentata dal Corrispondente A. Di Legge.

Fisica. — *Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico.* Nota dal Socio A. Righi.

Fisica. — *Tensioni di vapore a bassa temperatura.* Nota di Luigi Rolla, presentata dal Corrispondente G. Garbasso.

Chimica. — *Derivati maleinici e fumarici di p-amminofenoli.* Nota del Corrispondente Arnaldo Piutti.

Chimica. — *L'isomorfismo dei solfati, seleniati e tellurati.* Nota di Giovanni Pellini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sugli acidi complessi del molibdeno.* Nota di A. Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

Chimica. — *Nuove ricerche sulla funzione fisiologica dell'acido cianidrico nel Sorghum vulgare.* Nota di C. Ravenna e M. Zamorani, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Tentativo di sintesi asimmetrica con la luce polarizzata circolarmente.* Nota di M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Ricerca di nuove sostanze fototrope.* Nota di M. Padoa e F. Graziani, presentata dal Socio G. Ciamician.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sopra alcune reazioni della Bz-3-Metil-Pr-3-3-2-trimetilindolenina.* Nota di G. Plancher ed O. Carrasco, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Azione del cloroformio sul dimetilpirrolo simmetrico.* Nota di G. Plancher e U. Ponti, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sintesi di Chetoni delle Indolenine.* Nota di G. Plancher e D. Giumelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione.* Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica fisica. — *Influenza della configurazione stereochimica su alcune proprietà fisico-chimiche dei colloidi organici.* Nota dei dott. G. Buglia e L. Karczag, presentata dal Corrispondente F. Bottazzi.

Petrografia. — *Su alcune rocce basaltiche dei dintorni di Giave, Cossoine, Pozzo maggiore, Ronorva, (Sardegna).* Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Struever.

Batteriologia. — *Nuovo contributo alla differenziazione del vaccino da altre malattie similari sulle mammelle delle mucche, mediante gli innesti corneali.* Nota del prof. Costantino Gorini, presentata dal Socio G. Briosi.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

durante le ferie accademiche 1909.

ARCTOWSKI H. — Les variations séculaires du climat de Varsovie. (Odbitka z. « Prac matematyczno-fizycznych » t. XIX). Warszawa, 1908. 8°.

BERNARDI G. — Sulla ricerca delle soluzioni intere e positive dell'equazione $ax + by = k$ quando i tre numeri noti a, b, k sono interi e positivi (dagli Atti della Società italiana per il progresso delle scienze. Seconda riunione Firenze 1908). Roma, 1909. 8°.

FRANCESCHINI A. — L'emigrazione italiana nell'America del Sud. Studî sulla espansione coloniale transatlantica. Roma, 1908. 8°.

FUCHS R. und SCHLESINGER L. — Gesammelte mathematische Werke von L. Fuchs, herausg. — Dritter Band: Abhandlungen (1888-1902) und Reden Berlin, 1908. 4°.

GHEYN J. (van den) — Catalogue des M.ss de la Bibliothèque royale de Belgique. Tome VIII. Histoire de Belgique: Anvers et Brabant. (Ministère des Sciences et des Arts). Bruxelles, 1908. 8°.

GUIDI C. — Risultati sperimentali su funi di acciaio usate (R. Accademia delle Scienze di Torino, anno 1909-909). Torino, 1909. 8°.

GUIDI C. — Risultati sperimentali su cavi di acciaio e di canapa. (R. Accademia delle Scienze di Torino, anno 1907-08). Torino, 1908. 4°.

GUIDI C. — Lezioni sulla scienza delle costruzioni. Parte II: Teoria dell'elasticità e resistenza dei materiali. 5ª edizione. Torino, 1909. 8°.

GUIDI C. — Contributo alla teoria degli archi elastici. Nota. (Estratto dagli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XLIII).

GYLDEN H. — Traité analytique des Orbites absolues des huit planètes principales. Tome II. Détermination des inégalités des huit planètes principales dépendant de leurs configurations. Stockholm, 1908. 4°.

LACROIX A. — Inauguration du monument de Gérôme de Lalande. (Inst. de France, Académie des sciences). Paris, 1909. 4°.

LIAPOUNOFF A. — Sur les figures d'équilibre peu différentes des ellipsoïdes d'une masse liquide homogène douée d'un mouvement de rotation. I. II. St. Petersbourg, 1906-1909. 4°.

PICKERING E. C. — Foreign Associates of national Societies. (Reprint. from The Popular Science Monthly, october 1908). s. l. et a. 8°.

SAUVAGEAU C. — Lettre ouverte à M. le prof. J. de Toni, au sujet des Huîtres de Marennes et de la Diatomée bleue. Suivie d'un Appendice. Bordeaux, 1909. 8°.

SAUVAGEAU C. — Sur le développement échelonné de l'Halopteris (Stypocaulon Kütz) et remarques sur le Sphacelaria radicans Harv. (Extr. du Journal de Botanique, 2ª série. II, 1909). Paris, 1908. 8°.

SCHIAPARELLI G. — Di alcune macchie osservate in Mercurio dal signor Jarry Desloges, la mattina del 19 agosto 1907. Annotazioni. (Dalla Rivista di Astron. e Scienze affini, anno III, maggio 1909). Torino, 1909. 8°.

SILVESTRI F. — Descrizione di alcuni generi e specie di Henicopidae e descrizione di alcuni generi e specie di Geophilomorpha. (Contributo alla conoscenza dei Chilopodi. III-IV dal Boll. del Laboratorio di Zoologia. Scuola sup. di Agric. in Portici, vol. IV). Portici, 1909. 8°.

TEIXEIRA F. G. — Obras sobre Mathematica, publicadas por ordem do Governo Portugués. II, III, IV. Coimbra, 1906-1908. 4°.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLA UNIVERSITÀ DI GINEVRA.

ACOSTA L. — Sur le mode de développement des formations déciduales dans le Péritoine des femmes enceintes. Genève, 1908. 8°.

ARMENSCHAH H. — De l'influence de la station debout ou couchée sur les résultats de l'élimination provoquée du Bleu de Métylène. Genève, 1908. 8°.

ATABEKIANTZ-SOKOLOFF M.me — Opium et Nourrissons. Contribution à l'étude de l'Opiophagie infantile. Genève, 1908. 8°.

BAUME G. — Recherches espérimentales sur les Gaz Anhydrite sulfureux, Oxyde de méthyle et Chlorure de méthyle. Genève, 1907. 8°.

BENDERSKA-JOLKOWSKY L. — Recherches relatives à la décomposition des Tartrates calcique et barytique par les Chlorures alcalins. Genève, 1907. 8°.

BERNET E. — La zone des cols entre Adelboden et Frutigen. Lausanne, 1908. 8°.

BERSTEIN B. — À propos d'un cas d'utérus bicornis septus chez « Macacus Rhesus ». Genève, 1908. 8°.

BERTRAND G. — Sur une fonction déduite de la fonction o de M. Appell: ses rapports avec les functions σ: quelques propriétés. Genève, 1907. 8°.

BOLOKHOWSKY R. — Sur la formation des granulations semblables à des spores dans le corps des bacilles de Koch. Genève, 1908. 8°.

BOYTCHEFF S. — Étude espérimentale sur l'action du mélange de Morphine et de Scopolamine. Anesthésie générale par la Scopolamine-Morphine. Genève, 1907. 8°.

BRODSKY A. — Observations sur la structure intime de Frontonia Leucas Ehrbg. Genève, 1908. 8°.

BRON A. — Différence de potentiel et stabilité de l'Arc [alternatif entre métaux. Genève, 1908. 8°.

BRÜNSTEIN A. F. — L'Oïdium albicans dans la bouche de personnes saines. Genève, 1907. 8°.

CAMPOS MOURA L. — Du sort des noyaux dans les cadavres cellulaires chez l'homme. Genève, 1908. 8°.

CHOBERG C. — Étude analytique sur le dosage de l'Acide tartarique total des Lies de vins, Tartres et Tartrates de Chaux d'après la méthode Goldenberg et Géromont. Genève, 1908. 8°.

CYWINSKY J. — Contribution à l'étude de la Hernie diaphragmatique congénitale chez le nouveau -né. Genève, 1908. 8°.

DÉLÉANO N. T. — Étude sur le rôle et la fonction des Sels minéraux dans la vie de la plante. Genève, 1908. 8°.

DIMTCHOFF J. M. — Contribution à l'étude microscopique des modifications produites par la grossesse dans un utérus fibromateux. Genève, 1908. 8°.

DREWING M.lle — De la pression artérielle dans la pleurésie séro-fibrineuse tuberculeuse primitive. Genève, 1908. 8°.

DUFOUR R. — Étude clinique sur l'Oculo-Réaction à la Tuberculine. Genève, 1908. 8°.

FISCHMANN S. — Contribution à l'étude du Trichophyton violaceum (Sabourand), Genéve, 1908. 8°.

FRASCHINA A. — La terapia del Tetano ed il metodo Baccelli. Lugano, 1908. 8°

FROUMKINE M. — Influence de diverses substames chimiques sur les contractions autonomes de l'intestin. Genève, 1908. 8°.

GERCHOUNI A. — De l'étiologie du Cancer au point de vue clinique. Genève, 1908. 8°.

GLAWTCHEFF V. — Étude sur la Duodénostomie et la Jéjunostomie. Genève, 1908. 8°.

JENTZER F. — Étude espérimentale des Tératomes par la greffe d'embryons, conservés extra corpus. Genève, 1908. 8°.

KERNBAUM M. — Recherches sur quelques points relatifs à la Radioactivité. Genève, 1908. 8°.

KOFF POLIKOWSKY J. — L'influence de la grossesse normale sur le coeur. Carouge, 1908. 8°.

KREPIEFF S. P. — Essais diaphanoscopique de la liquer dite Absinthe et de ses imitations. Genève, 1908. 8°.

KRSTITCH D. — Sur une forme anatomo-clinique extraordinaire de l'échinocoque multiloculaire des os. Genève, 1908. 8°.

LEUBA-ROUBLIEFF E. — Du rôle de l'Impetigo dans l'étiologie de la scrofule. Genève, 1907. 8°.

LINDENFELD B. — Contribution à l'étude des fonctions du Nerf spinal. Genève, 1908. 8°.

MAHGOUB AHMAD SÀBITT. — Contributions à l'étude des Thyroïdites d'origine pneumococcique. Genève, 1907. 8°.

MANDINIAN M. — Sur un cas de Phlébite précoce dans la fièvre typhoïde. Genève, 1908. 8°.

MARTIN R. — Contribution à l'étude des anomalies congénitales du Tibia. Genève, 1907. 8°.

METTLER E. — Recherches sur la formation du Gaz ammoniac à partir de ses éléments sous l'action des décharges électriques. Genève, 1908. 8°.

MINTZ S. — Étude sur la viscosité de quelques métaux en fonction de la température. Genève, 1908. 8°.

MODZELEWSKA A. — Cinq carcinomes primaires d'un système anatomique chez un tuberculeux. Genève, 1908. 8°.

PAPAMONOUIL E. K. — Contribution à l'étude de la prophylaxie de la Tuberculose et recherches des Bacilles de Koch dans la literie des tuberculeux. Genève, 1908. 8°.

PAPIANTZ L. — Du rôle de la Syphilis dans l'étiologie du Cancer. Genève, 1908. 8°.

PERRIER C. — La Narcose scopolamine-morphine-chloroforme. Genève, 1908. 8°.

POSDNIAKOFF A. — Des indications de l'Iodure de Potassium dans le traitement de la Syphilis. Genève, 1908. 8°.

RADOŠEVIĆ R. — I. Sur la Nitration du Carbostyrile. II. Contribution à l'étude des Bases Cycloammonium. Genève, 1908. 8°.

RASOUMOFF E. — Sur l'influence de quelques agents physiques et chimiques sur le développement des tumeurs tératoïdes expérimentales. Genève, 1908. 8°.

ROUBAUDI F. — Les injections intra-veineuses de Mercure colloïdal dans le traitement de la Syphilis. Genève, 1908. 8°.

ROUMCHEVITCH W. — Contribution à l'étude microscopique des modifications produites par la grossesse dans l'utérus post abortum. Genève, 1908. 8°.

SARAFOFF Z. — Oxydation de l'acide formique par les différents tissus animaux en présence de $H_2 O_2$. Genève, 1908. 8°.

SARUGGIA A. M. — De l'Opothérapie à Genève en 1700. Essai medico-historique. Genève, 1908. 8°.

SCHÉVIAKOFF-HOROCHOWSKA E. (de) — Accouchement chez les primipares après l'âge de 30 ans. Genève, 1908, 8°.

SCHWARZENBACH R. — I. Contribution à l'étude des Prasindones. II. Essais de préparation des Aminoquinone-Di-Imides. Genève, 1908. 8°.

SERGUÉEFF M. — Contribution à la Morphologie et la Biologie des Aponogétonacées. Genève, 1907. 8°.

SISSOEFF C. — Étude de la condensation des Amines aromatiques primaires avec le Bromobenzene en présence de Cuivre et d'Iode. Genève, 1908. 8°.

SPINDLER-ENGELSEN A. — Quelques observations sur la pathogenèse de l'abcès rétro-pharyngien. Genève, 1907. 8°.

SPRECHER A. — Le Ginkgo Biloba L. Genève, 1907. 8°.

STAUB W. — Nouvelles recherches sur la Tyrosinaze. Genève, 1908. 8°.

Tcheremouchkine L. — La Novocaïne. Étude pharmacodynamique. Genève, 1908, 8°.

Tchornaïa C. — Contribution à l'étude de la localisation de la Pneumonie chez les enfants. Genève, 1908. 8°.

Trechsel E. — Contributions à l'étude des perforations des organes intrathoraciques par le carcinome primitif du poumon. Genève, 1908. 8°.

Turrettini G. — Recherches sur le trémulations fibrillaires du coeur. Genève, 1908. 8°.

Vouga C. A. — Sur un cas d'Entérocèle vaginale postérieure compliquée d'Épiloïte tuberculeuse. Genève, 1907, 8°.

Wasilewski R. — Sur la virulence des bacilles de la tuberculose humaine pour les lapins. Genève, 1908, 8°.

Wexel J. — Considérations cliniques sur l'emploi de l'Atoxyl dans la Syphilis. Genève, 1908, 8°.

Zbierzchowsky L. — Sur la modification des artères dans les maladies infectieuses aiguës. Genève, 1908. 8°.

Zebrikoff L. — Sur la différence de potentiel de l'Arc à courant continu entre électrodes métalliques. Genève, 1908, 8°.

Zender J. — Sur la composition chimique de l'eau et des vases des grands lacs de la Suisse. Genève, 1908. 8°.

Zourabian K. — Contribution à l'étude du traitement de la Septicémie gazeuse par le gas oxygène. Genève, 1908. 8°.

E. M.